

Carl Finger

Reaktionen mit 10b-Formyl-1.2.3.10b-tetrahydro-fluoranthen

Aus dem Laboratorium der Rütgerswerke AG, Castrop-Rauxel

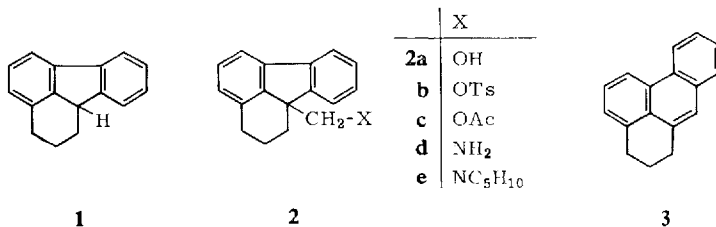
(Eingegangen am 12. Juni 1970)

Tetrahydrofluoranthen **1** kann durch Formaldehyd, Dimethylsulfoxid und Acetanhydrid ohne Isolierung der Zwischenstufe **2a** in 10b-Formyl-1.2.3.10b-tetrahydro-fluoranthen (**4**) übergeführt werden. Der Aldehyd **4** fragmentiert in Gegenwart von Alkali unter Rückbildung von **1**; er reagiert mit Alkoholen und primären Aminen zu den Acetalen **6a–c** bzw. den Schiffischen Basen **7a, b**. Die Leuckardt-Wallach-Reduktion führt zum Amin **2e**, die Oxydation mit Chromsäure zur Carbonsäure **5**. Unter den Bedingungen der Perkin- und Knoevenagel-Kondensation erhält man aus **4** die Acrylsäurederivate **8** und **9**. Der Diester **9** läßt sich partiell zur Ester-carbonsäure **10a** verseifen, die beim Schmelzen Kohlensäure verliert unter Konfigurationsumkehrung und Bildung von sterisch reinem *trans*-Acrylester **11c**.

Reactions with 10b-Formyl-1,2,3,10b-tetrahydrofluoranthene

10b-Formyl-1,2,3,10b-tetrahydrofluoranthene (**4**) is prepared by treatment of tetrahydrofluoranthene **1** with formaldehyde, dimethylsulfoxide and acetic anhydride. In the presence of bases fragmentation of **4** occurs. **4** reacts with alcohols and primary amines to give the acetals **6a–c** and the Schiff bases **7a, b**. Leuckardt-Wallach-reduction yields the amine **2e** and oxidation with chromic acid produces the acid **5**. Under the conditions of the Perkin and the Knoevenagel condensation the acrylic acid derivatives **8** and **9** are obtained. Saponification of the diester **9** yields the ester-acid **10a**, which undergoes decarboxylation with rearrangement to sterically pure *trans*-acrylic acid ester **11c**.

1.2.3.10b-Tetrahydro-fluoranthen (**1**) läßt sich in der aciden 10b-Stellung mit guter Ausbeute zum Alkohol **2a** hydroxymethylieren¹⁾. Einige Reaktionen von **2a** und seines Tosylesters **2b** wurden vor kurzem beschrieben²⁾. Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit Versuchen zur Oxydation dieses Alkohols zu 10b-Formyl-1.2.3.10b-tetrahydro-fluoranthen (**4**) und behandelt anschließend dessen Reaktivität.



¹⁾ C. Finger und M. Zander, Chem. Ber. 103, 1001 (1970).

²⁾ C. Finger, Chem. Ber. 103, 1005 (1970).

Oxydation von **2a** → **4**

Der Aldehyd **4** wurde erstmals durch Oxydation einer wäßrigen Lösung der Natriumsalze von *cis*- und *trans*-3-[1,2,3,10b-Tetrahydro-fluoranthenyl-(10b)]-acrylsäure (**11b**, **12b**) mit Permanganat dargestellt, wobei sich unlösliches **4** (50%) zusammen mit Mangandioxid abscheidet³⁾ und so der Weiteroxydation zur Tetrahydrofluoranthren-carbonsäure-(10b) (**5**) entzogen wird. Das gleiche Oxydationsmittel überführt nun den Alkohol **2a** (mit Pyridin als Lösungsvermittler) nicht in **4** oder **5**, sondern in Fluorenon-(9)-carbonsäure-(1). Auch durch Oxydation in saurem Medium (z. B. mit Wasserstoffperoxid in 80proz. Essigsäure bzw. mit verd. Salpetersäure in 80proz. Essigsäure) kann **2a** weder zu **4** noch zu **5** oxydiert werden. Es bildet sich in diesen Fällen lediglich ein Neutralprodukt, das aufgrund von IR- und UV-Spektrum als ein Ester der Säure **5** angesehen werden muß⁴⁾.

Zur Darstellung von **4** eignet sich die Kornblum-Oxydation⁵⁾ des Tosylesters **2b**, ist aber präparativ nicht sehr ergiebig, weil infolge konkurrierender Wagner-Meerwein-Umlagerung²⁾ von **2b** zu 5,6-Dihydro-4*H*-benz[*de*]anthracen (**3**; 65%) die Ausbeute an **4** niedrig ist. Die Umlagerungskonkurrenz kann durch Arbeiten in Gegenwart von Alkali teilweise unterdrückt werden (40% **3**).

Eine in Bezug auf Ausbeute und Einfachheit der Ausführung zufriedenstellende Darstellung von **4** ist die Oxydation von **2a** mit Dimethylsulfoxid/Acetanhydrid. Diese seit einigen Jahren bekannte und kürzlich ausführlicher untersuchte⁶⁾ Variante der Kornblum-Oxydation ergibt Ausbeuten an **4** bis zu 80%. Da **2a** durch Hydroxymethylierung von **1** in Dimethylsulfoxid als Lösungsmittel zugänglich ist¹⁾, kann **4** auch in einem Ein-Topf-Verfahren direkt aus **1** ohne Isolierung von **2a** gewonnen werden.

Formiatspaltung und Oxydation von **4**

Bei der Oximierung von **4** mit Hydroxylammoniumchlorid in Methanol wurde neben dem Oxim **7b** ein stickstofffreies Produkt isoliert, bei dem es sich um das Dimethylacetal **6a** handelt. Diese sehr leicht erfolgende Acetalbildung und die bereits erwähnte Beobachtung, daß bei der Oxydation von **2a** in Gegenwart von Säuren Esterbildung eintritt, ließ die Vermutung aufkommen, daß in **4** die Elektrophilie des Carbonylkohlenstoffs infolge des -I-Effekts der Benzolringe ähnlich gesteigert ist wie etwa im Chloral. Die Vermutung bestätigte sich. So fragmentiert **4** in Gegenwart von Alkoholat analog dem Chloral und geht dabei quantitativ in Tetrahydrofluoranthren **1** über.

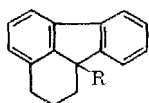
Der gleiche labilisierende Einfluß der Phenylgruppen auf die Kohlenstoff-Kohlenstoffbindung macht sich auch bei der durch Chromsäure-Oxydation von **4** darstellbaren Carbonsäure **5** bemerkbar. Diese verhält sich wie Trichloressigsäure und

³⁾ C. Finger, Chem. Ber. **103**, 3214 (1970), vorstehend.

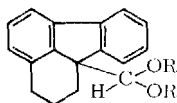
⁴⁾ Aufgrund dünnenschichtchromatographischer Untersuchung handelt es sich dabei nicht um das Acetat **2c** des Alkohols **2a**²⁾.

⁵⁾ N. Kornblum, W. J. Jones und G. J. Anderson, J. Amer. chem. Soc. **81**, 4113 (1959).

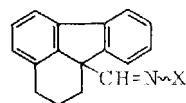
⁶⁾ W. W. Epstein und F. W. Sweat, Chem. Reviews **67**, 247–260 (1967).



- 4: R = CHO
5: R = CO₂H



	R	R
6a	CH ₃	CH ₃
b	-CH ₂ CH ₂ -	
c	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅



	X
7a	NH ₂
b	OH
c	OAc

decarboxyliert als Alkalisalz in heißem Wasser zu **1**. In Dimethylsulfoxid erfolgt die Decarboxylierung bereits bei Raumtemperatur⁷⁾.

Diese „Formiatspaltung“ von **4** bzw. **5** ist demnach dafür verantwortlich, daß bei Versuchen, **2a** mit Permanganat in homogener Lösung zu **4** oder **5** zu oxydieren, nur Fluorenon-(9)-carbonsäure-(1) isoliert werden konnte. Es wird offenbar zunächst **1** zurückgebildet, entweder direkt durch Retroaldolreaktion von **2a**¹⁾, oder durch Spaltung von intermediär gebildetem **4** bzw. **5**. **1** wird dann zur Fluorenon-carbonsäure oxydiert, wie am Verhalten von reinem **1** unter analogen Bedingungen der Oxydation gezeigt werden konnte.

Reaktion von **4** mit Alkoholen und Aminen

Mit Alkoholen erhält man aus **4** Vollacetale, das Dimethylacetal **6a** und das Dioxolan **6b** jeweils fast quantitativ bei 20°, das Diäthylacetal **6c** erst nach längerem Erhitzen (60%).

Mit Hydrazin reagiert **4** zum Hydrazon **7a** sowie zum entsprechenden Aldazin (80%). Dieses ist gegenüber Alkali stabil, das Hydrazon bildet dagegen Tetrahydrofluoranthen **1** zurück. Das Oxim **7b** — das von Alkali nicht gespalten wird — erhält man in Pyridin als Lösungsmittel (92%) oder auch in einer Ein-Topf-Reaktion direkt aus **2a** in einer Gesamtausbeute von 82%.

Das Oxim **7b** entwickelt beim Schmelzen Blausäure; es wird durch Acetanhydrid nicht dehydratisiert, sondern zu **7c** verestert, mit Thionylchlorid kann sehr unbeständiges 10b-Cyan-1.2.3.10b-tetrahydro-fluoranthen dargestellt werden. **7b** wird katalytisch nicht zum Amin **2d** reduziert, mit Lithiumalanat bildet sich das primäre Amin **2d** nur intermediär, weil es — ebenso wie **2a** — in Gegenwart von Alkali einer Retroaldolisierung unter Bildung von **1** unterliegt; **1** wird dabei quantitativ zurückgebildet.

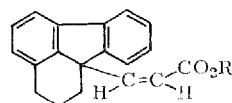
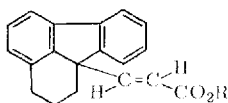
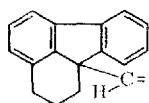
Die Leuckardt-Wallach-Reduktion mit Piperidin überführt **4** in 10b-Piperidino-methyl-1.2.3.10b-tetrahydro-fluoranthen (**2e**). Infolge der beträchtlichen sterischen Anforderungen ist die Ausbeute an **2e** nach einigen Stunden Reaktionsdauer noch sehr gering (2%).

Kondensation mit **4** nach Perkin und Knoevenagel

Als aliphatischer Aldehyd reagiert **4** nach Perkin in siedendem Acetanhydrid nur in geringem Ausmaß. Die Hauptmenge bleibt unverändert. Als Reaktionsprodukt wird sterisch reine (racem.) *trans*-3-[1.2.3.10b-Tetrahydro-fluoranthenyl-(10b)]-acrylsäure (**11b**) isoliert. Auch die Knoevenagel-Kondensation mit Malonsäure

⁷⁾ Zur Fragmentierung β -ständig negativ substituierter Carbonylverbindungen vgl. F. Nerdel, D. Franck und H. Marschall, Chem. Ber. 100, 720 (1967).

in der Variante nach Doebner (Erhitzen in Pyridin/Piperidin), bei aliphatischen Aldehyden sonst der Perkin-Kondensation überlegen, versagt bei dem in α -Stellung trisubstituierten **4** weitgehend, weil die Decarboxylierung der Malonsäure die schneller verlaufende Reaktion ist. Es werden gleichfalls nur geringe Mengen *trans*-Säure **11b** erhalten. Auch hier gewinnt man nicht umgesetztes **4** weitgehend zurück, d. h. in diesem gepufferten System erfolgt noch keine konkurrierende Formiatspaltung des Aldehyds, wie dies der Fall ist, wenn Malodinitril bzw. Malonester unter Knoevenagel-Doebner-Bedingungen eingesetzt werden. Das Kondensationsprodukt mit Malodinitril ist durch Erhitzen in Eisessig/Piperidin zugänglich. Man erhält **8** in 70proz. Ausbeute. Das gleiche Verfahren mißlingt bei Verwendung von Malonester als Methylenelemente. Der entsprechende ungesättigte Diester **9** bildet sich jedoch durch mehrtägiges Erhitzen der Komponenten in Benzol am Wasserabscheider (60%), wenn man geschmolzenes Natriumacetat als Katalysator verwendet.



	R	R'
8	CN	CN
9	CO ₂ C ₂ H ₅	CO ₂ C ₂ H ₅
10a	CO ₂ C ₂ H ₅	CO ₂ H
b	CO ₂ H	CO ₂ C ₂ H ₅

	R
11a	CH ₃
b	H
c	C ₂ H ₅

	R
12a	CH ₃
b	H

Im NMR-Spektrum von **9** erscheinen die Signale der einen Estermethylen-Gruppe als gut aufgelöstes Doppelquartett bei nah beieinanderliegendem Feld (τ 6.37, $J = 7$ Hz und τ 6.42, $J = 7$ Hz). Die beiden Wasserstoffe der anderen Estermethylen-Gruppe werden demgegenüber durch ein normales Quartett ($J = 7$ Hz) bei deutlich niederem Feld repräsentiert (τ 5.88). Dieses einfache Quartett wird der zum Tetrahydrofluoranthenrest *trans*-ständigen Ester-CH₂-Gruppe in **9** zugeordnet, da ein ebensolches Quartett gleicher Lage und Aufspaltung (τ 5.92, $J = 7$ Hz) im Äthylester **11c** der *trans*-Acrylsäure **11b** erscheint (s. exp. Teil).

Behandelt man den Diester **9** in wäßrigem Dioxan bei Raumtemperatur mit Kalilauge, so wird — auch nach langer Reaktionszeit und bei Anwendung eines mehrfach molaren Überschusses Base — lediglich ein Mol Äthylalkohol unter Bildung der Ester-carbonsäure **10** (85%) abgespalten. Diese müßte demnach sterisch einheitlich und entweder **10a** oder **10b** sein. Beweisend für die sterische Einheitlichkeit von (racem.) **10** ist, daß der Schmelzpunkt sich auch bei mehrmaligem Umkristallisieren nicht mehr signifikant ändert, ferner daß im Infraroten lediglich zwei Carbonyl-absorptionen (1730, 1672/cm) erscheinen⁸⁾ sowie der Umstand, daß im NMR-Spektrum die beiden Methylenprotonen allein durch ein — allerdings weniger gut aufgelöstes — Doppelquartett repräsentiert werden, das im gleichen Bereich liegt (τ 6.2—6.65) wie das des Diesters **9**. Es fehlt hingegen das einfache

⁸⁾ Im IR-Spektrum des Diesters **9** findet sich nur eine Carbonylstreckschwingung bei 1712/cm.

Quartett des Diesters **9** bei τ 5.88 bzw. das diesem entsprechende, einfache Quartett des *trans*-Acrylsäure-äthylesters **11c** bei τ 5.92. Für die Ester-carbonsäure wird daher die Struktur **10a** angenommen, d. h. es ist ausschließlich die zum voluminösen Tetrahydrofluoranthengerüst *trans*-ständige Estergruppierung abgespalten worden. Der Angriff an der *cis*-ständigen Estergruppe unterbleibt, weil — wie am Kalottenmodell zu ersehen — der mit der Hydroxyl-Ion-Addition an die Carbonylgruppe einhergehende Übergang von der ebenen sp^2 -Anordnung zur tetraedrischen sp^3 -Anordnung mit einer erheblichen Zunahme der sterischen Spannung (*I*-strain⁹⁾) verbunden ist.

Damit in Übereinstimmung wurde auch ein verschiedenes Verhalten der früher beschriebenen isomeren Methylester³⁾ **11a** und **12a** bei der alkalischen Verseifung festgestellt. Der Methylester **11a** der *trans*-Säure **11b** wird in wäßrig-alkalischem Dioxan bei 20° innerhalb kurzer Zeit zu **11b** verseift. Unter gleichen Bedingungen ist der Methylester **12a** der *cis*-Säure **12b** stabil, **12a** wird auch nach erheblicher Verlängerung der Reaktionszeit bei 20° nicht merklich angegriffen, sondern erst, wenn man bei 80° arbeitet. Man erhält dann sterisch reine *cis*-Säure **12b**.

Die Ester-carbonsäure **10a** ist, obgleich β -Carbonyl-carbonsäure, in siedendem, pyridinhaltigem Äthanol stabil und decarboxyliert erst bei ca. 190°, kurz oberhalb ihres Schmelzpunktes. Sie geht dabei mit 92proz. Ausbeute in sterisch reinen (racem.) *trans*-Acrylsäureester **11c** über¹⁰⁾. Mit der Decarboxylierung ist demnach eine Konfigurationsumkehrung verbunden.

Beschreibung der Versuche

(Mitbearbeitet von Wolfgang Barth)

Die IR-Spektren wurden mit dem Modell 21 von Perkin-Elmer, die UV-Spektren mit dem Spektralphotometer PMQ 2 der Firma Zeiss aufgenommen. Die Aufzeichnung der NMR-Spektren erfolgte mit dem Varian A 60 mit TMS als Standard¹¹⁾. Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert. Für dünn-schichtchromatographische Untersuchungen wurden die Fertigfolien POLYGRAM, SIL N-HR der Firma Macherey-Nagel & Co., Düren, verwendet. Die Elementaranalysen führte die Firma A. Bernhardt, Elbach, aus.

10b-Formyl-1.2.3.10b-tetrahydro-fluoranthen (4)

a) Aus 10b-*p*-Toluolsulfonyloxymethyl-1.2.3.10b-tetrahydro-fluoranthen (**2b**): 14.6 g (37 mMol) **2b** werden innerhalb von 30 Min. unter heftigem Rühren in eine 150° heiße Suspension von 3.14 g (37 mMol) Natriumhydrogencarbonat in 100 ccm Dimethylsulfoxid eingetragen. Man rührt noch 1 Stde., läßt erkalten und gießt die klare Lösung auf schwach angesäuertes Wasser. Die organischen Bestandteile werden in Äther aufgenommen: 8.3 g, nach DC¹²⁾ nur **3** und **4** enthaltend; UV-Spektrum: 40% **3**.

⁹⁾ Vgl. E. L. Eliel, Stereochemie der Kohlenstoffverbindungen, S. 320, Verlag Chemie, Weinheim 1966.

¹⁰⁾ Zuordnung aufgrund von NMR-Spektrum sowie nach Verseifung zu **11b** und Schmelzpunktvergleich (vgl. exp. Teil).

¹¹⁾ Die NMR-Spektren wurden im Forschungsinstitut des Steinkohlenbergbauvereins, Bergbauforschung GmbH, Essen, von Herrn Dr. D. Wobig aufgenommen, wofür auch an dieser Stelle nochmals gedankt sei.

¹²⁾ DC = Dünn-schichtchromatographie.

Man chromatographiert an Kieselgel mit Cyclohexan/Chloroform (1:1) und isoliert zunächst 7.0 g aldehydhaltiges **3** und später 0.35 g **4** vom Schmp. 66–67°, aus Petroläther 78.5–79.3° (Lit.³⁾: 78.6–79.4°). *Dinitrophenylhydrazon*, Schmp. 235–237° (Lit.³⁾: 236.4 bis 238.6°).

b) Aus 10b-Hydroxymethyl-1.2.3.10b-tetrahydro-fluoranthen (**2a**): 30 g **2a** vom Schmp 84–87° werden bei Raumtemp. in eine Mischung aus 200 ccm Dimethylsulfoxid und 30 ccm *Acetanhydrid* eingetragen. Nach 24 Stdn. ist kein **2a** mehr vorhanden (DC). Man bringt bei 80–100°/10 Torr zur Trockne und erhält 30.2 g langsam durchkristallisierenden Rohaldehyd; aus Petroläther (50–75°) **24** g (80%) vom Schmp. 76–79° (vgl. auch Darstellung des Oxims **7b**).

Gelegentlich ist der rohe Aldehyd nur sehr schwer zur Kristallisation zu bringen, in diesen Fällen kann er nach Destillation i. Hochvak. (Sdp._{0.05} 160–165°) kristallin erhalten werden.

c) Aus 1.2.3.10b-Tetrahydro-fluoranthen (**1**): 30 g (146 mMol) **1** in 400 ccm Dimethylsulfoxid werden mit 4.7 g (157 mMol) *Paraformaldehyd* und nach Stickstoffspülung mit einigen Tropfen verd. *Natriumäthylat*-Lösung versetzt. Die Innentemp. soll 22° nicht übersteigen. Nach kurzer Zeit beginnt **2a** als Dimethylsulfoxid-Addukt¹⁾ auszufallen. 30 Min. später versetzt man mit 100 ccm *Acetanhydrid*, hält 20 Stdn. bei Raumtemp., destilliert die Lösungsmittel i. Vak. ab und erhält 31 g Rohaldehyd vom Schmp. 55–60°. Aus Petroläther 23 g (68%) **4** vom Schmp. 76–78°.

Oxydation von 2a mit Kaliumpermanganat: 3.6 g **2a** werden in 50 ccm über Permanganat gekochtem Pyridin gelöst. Man erwärmt auf 60° und gibt zunächst 3.2 g *Kaliumpermanganat* in Pyridin/Wasser hinzu. Nach Entfärbung (2½ Stdn.) werden weitere 5.5 g Permanganat zugesetzt, die sich jetzt innerhalb weniger Min. entfärben. Nun wird Pyridin i. Vak. bei 50–60° abdestilliert und der Rückstand mit *Hydrogensulfit*/Schwefelsäure behandelt. Man digeriert mit verd. *Natriumcarbonat*-Lösung, filtriert vom Ungelösten und säuert an: 1.0 g *Fluorenon-(9)-carbonsäure-(1)* vom Schmp. 193–194° (Lit.¹³⁾: 191–192°, Schmp. aus Chloroform/Cyclohexan 196–196.5°.

Oxydation von 1.2.3.10b-Tetrahydro-fluoranthen (1) mit Kaliumpermanganat: 0.5 g fluoranthenfreies **1** in 20 ccm Pyridin werden mit 0.5 g *Kaliumpermanganat* in wenig verd. *Natronlauge* versetzt. Nach 2 Min. ist das Permanganat entfärbt. Man setzt nochmals 0.5 g Permanganat hinzu, die ebenfalls schnell entfärbt werden, säuert an, reduziert mit *Hydrogensulfit*, extrahiert mit Chloroform und die organische Phase anschließend mit verd. *Natriumcarbonat*-Lösung. Aus dieser werden 100 mg *Fluorenon-(9)-carbonsäure-(1)* (IR-Spektrum, DC) vom Schmp. 189–193° isoliert.

Formiatenspaltung von 4: 2.34 g (10 mMol) **4** werden in eine vorher mit Stickstoff gespülte Lösung von 11 mMol *Natriumäthylat* in Dimethylsulfoxid eingetragen. Man läßt die tiefrote Lösung 24 Stdn. bei 20° stehen, erwärmt 1 Stde. auf 70° und gießt auf schwach angesäuertes Wasser. Der kristalline Niederschlag wird abgesaugt und getrocknet: 2.0 g (98%) **1** (IR-Spektrum, DC) vom Schmp. 69–71°, aus Methanol 73.5–74.5°, ohne Depression mit authentischem **1**.

1.2.3.10b-Tetrahydro-fluoranthen-carbonsäure-(10b) (5): 2.34 g (10 mMol) **4** in 25 ccm Eisessig werden bei 20° tropfenweise mit einer Lösung von 0.45 g *Chromtrioxid* in 10 ccm *Eisessig* versetzt. Nach 4 Stdn. gießt man die noch rote Lösung auf Wasser, saugt den Niederschlag ab, nimmt in Äther auf und extrahiert schnell mit kalter *n*/10 NaOH. Aus der alkalischen Phase fallen nach Ansäuern 1.25 g rohe Säure **5** vom Schmp. 176–181° (50%) an. Aus Äthanol Schmp. 186–187° (Lit.¹⁴⁾: 189–191°.

¹³⁾ R. Fittig und F. Gebhard, *Liebigs Ann. Chem.* **193**, 149 (1878).

¹⁴⁾ E. Steinberg, G. H. Conrad und A. W. Ruddy, *J. Amer. chem. Soc.* **76**, 5445 (1954).

Die Ätherphase wird neutral gewaschen, getrocknet und der Äther abdestilliert: 1.1 g **4** (IR-Spektrum, DC) vom Schmp. 67–69°.

5 decarboxyliert bereits bei 120° langsam, die wäbr. Lösung des Natriumsalzes scheidet bei 70–90° *Tetrahydrofluoranthren 1* ab. Eine Lösung von **5** in Dimethylsulfoxid färbt sich bei 20° nach Zugabe von 1.1 Mol *Natriumäthylat* tiefrot.

Dimethylacetal 6a von **4**: 2.4 g **4** in 25 ccm *Methanol* p. a. werden mit 0.1 ccm konz. *Schwefelsäure* 24 Stdn. bei 20° belassen. Anschließend saugt man das ausgefallene *Dimethylacetal* ab, 2.7 g (95%) vom Schmp. 92–96°, aus *Methanol* 99–101°.

$C_{19}H_{20}O_2$ (280.4) Ber. C 81.40 H 7.19 O 11.41 Gef. C 81.34 H 7.08 O 11.30
IR (KBr): 1608, 1445, 1351, 1111, 1080, 763, 753/cm.
NMR ($CDCl_3$): τ 5.67, s (1H); 6.67, s (3H); 7.00, s (3H).

2-[1.2.3.10b-Tetrahydro-fluoranthenyl-(10b)]-1.3-dioxolan (**6b**): 0.70 g **4** werden in 25 ccm *Äthylenglykol* bei 20° gelöst. Nach Zugabe von 0.1 ccm konz. *Schwefelsäure* beginnt kristallines **6b** auszufallen. 24 Stdn. später vervollständigt man die Fällung durch Zugeben von 0.1 n NaOH und saugt 800 mg (97%) Rohprodukt vom Schmp. 83–86° ab. Schmp. aus *Pyridin/Wasser* 89–90°.

$C_{19}H_{18}O_2$ (278.4) Ber. C 81.99 H 6.57 O 11.50 Gef. C 82.06 H 6.57 O 11.49
IR (KBr): 1592, 1374, 1126, 1087, 761, 748/cm.
UV (Heptan): 272 m μ ($\lg \epsilon$ 4.26); 302 (3.76).
NMR ($CDCl_3$): τ 4.85, s (1H).

Diäthylacetal 6c von **4**: 2.4 g **4** in 25 ccm absol. *Äthanol* werden mit 0.1 ccm konz. *Schwefelsäure* 70 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Der Umsatz ist nicht vollständig (DC). Beim Abkühlen fallen 1.85 g (60%) *Diäthylacetal* vom Schmp. 67–69° aus. Schmp. aus *Äthanol* unter Zusatz von Spuren Alkali 73.7–74°.

$C_{21}H_{24}O_2$ (308.4) Ber. C 81.78 H 7.84 O 10.37 Gef. C 81.98 H 7.95 O 10.07
IR (KBr): 1590, 1366, 1099, 1055, 753, 736, 675/cm.
UV (Heptan): 272 m μ ($\lg \epsilon$ 4.24); 302 (3.83).
NMR ($CDCl_3$): τ 5.60, s (1H); 7.83, t ($J = 7$ Hz) (3H); 8.17 t ($J = 7$ Hz) (3H).

Hydrazon 7a von **4**: 5.0 g **4** werden in der Kälte mit *Äthanol*, 2 g *Hydrazinhydrat* und 2 g *Eisessig* versetzt. Nach 24 Stdn. neutralisiert man, fällt mit Wasser, saugt ab und kristallisiert zweimal aus *Petroläther* um, Schmp. 114–116°.

$C_{17}H_{16}N_2$ (248.3) Ber. C 82.22 H 6.49 N 11.28 Gef. C 82.10 H 6.47 N 11.26
IR (KBr): 3257, 1618, 1437, 1425, 759/cm.
UV (Heptan): 270 m μ ($\lg \epsilon$ 4.24); 290 (3.82); 301 (3.89).

Das Hydrazon, in Dimethylsulfoxid gelöst, färbt sich nach Zugabe von wenig *Natriumäthylat* rot.

Azin von **4**: 5.0 g **4** werden in *Äthanol* mit 0.5 g *Hydrazinhydrat* und 0.5 g *Eisessig* zum Sieden erhitzt. Nach einiger Zeit beginnt das *Azin* auszufallen. Nach Abkühlen erhält man 4.0 g (80%), die zweimal aus *Toluol* umkristallisiert werden: Schmp. 284–287°.

$C_{34}H_{28}N_2$ (464.6) Ber. C 87.90 H 6.07 N 6.03 Gef. C 87.42 H 6.04 N 6.20
IR (KBr): 1623, 1592, 1443, 1429, 982, 970, 790, 758, 748, 739, 654/cm.

Das Azin, in Dimethylsulfoxid gelöst, färbt sich nach Zugabe von *Natriumäthylat* nicht.

Oxim 7b

a) *Ausgehend* von **4**: 4.8 g **4** geben in *Pyridin* bei 20° mit *Hydroxylammoniumchlorid* 4.7 g (92%) *Oxim* vom Schmp. 210–212°, aus *Äther* 214.5–215.5°.

$C_{17}H_{15}NO$ (249.3) Ber. C 81.90 H 6.06 N 5.62 Gef. C 82.04 H 6.00 N 5.61
IR (KBr): 3195, 1590, 967, 951, 923, 833, 753, 740, 680/cm.
UV (*Äthanol*): 268 m μ ($\lg \epsilon$ 4.24); 302 (3.76).

Das Oxim ist in verd. Natronlauge unlöslich, die Dimethylsulfoxid-Lösung färbt sich mit Natriumäthylat nicht rot. Beim Schmelzen entwickelt sich Cyanwasserstoff.

b) *Ausgehend von 2a*: 10 g **2a** werden mit Dimethylsulfoxid/Acetanhydrid wie zuvor in **4** übergeführt; man bringt i. Vak. zur Trockne, löst den rohen *Aldehyd* in Pyridin/Äthanol und versetzt anteilsweise mit 8.4 g *Hydroxylammoniumchlorid*. Nach Eingießen in Eiswasser erhält man 10.3 g (82%) rohes *Oxim* vom Schmp. 203—206°.

Reduktion des Oxims 7b

a) *Mit Lithiumalanat*: 2.3 g (60 mMol) *Lithiumalanat* in 80 ccm absol. Äther werden unter Magnetührung portionsweise mit 2.8 g (11 mMol) **7b** versetzt. Man erhitzt später zum Sieden, wobei sich die Lösung tiefrot färbt. Anschließend wird mit 5proz. *Schwefelsäure* angesäuert, die organische Phase gewaschen, getrocknet und der Äther abgezogen: 2.1 g **1** (IR-Spektrum, DC), Schmp. aus Methanol 73—74°. Misch-Schmp. mit authentischem **1** ohne Depression. Die schwefelsaure Phase enthält keine basischen Bestandteile.

b) *Katalytisch*: **7b** nimmt in Dioxan über *Palladium/Kohle*¹⁵⁾ weder bei 25 noch bei 90° *Wasserstoff* auf.

Oximacetat 7c von 4: Man läßt 1.0 g *Oxim 7b* in *Pyridin* mit 2 ccm *Acetanhydrid* über Nacht stehen, gießt auf Eiswasser und extrahiert mit Äther. Nach Waschen mit Wasser, Trocknen und Abdestillieren erhält man 1.0 g (86%) **7c** vom Schmp. 100—105°, aus Äthanol 109.8—110.4°.

$C_{19}H_{17}NO_2$ (291.4) Ber. C 78.33 H 5.88 N 4.81 Gef. C 78.15 H 6.12 N 4.98

IR (KBr): 1742, 1205, 768, 760, 660/cm.

10b-Cyan-1.2.3.10b-tetrahydro-fluoranthen: 2.0 g *Oxim 7b* werden bei 20° langsam in 8 ccm *Thionylchlorid* eingetragen. Nach Beendigung der Chlorwasserstoffentwicklung wird überschüssiges Säurechlorid bei höchstens 20° i. Vak. abgezogen und der Rückstand zweimal aus Benzol/Äthanol sowie einmal aus Petroläther umkristallisiert: 1.0 g blaßgelbes *Nitril* vom Schmp. 101—102°.

$C_{17}H_{13}N$ (231.3) Ber. C 88.28 H 5.67 N 6.06 Gef. C 87.88 H 5.80 N 5.63

IR (KBr): 2222/cm.

10b-Piperidinomethyl-1.2.3.10b-tetrahydro-fluoranthen (2e): 4.6 g **4** werden mit 2.0 g *Piperidin* und 6.0 g 98proz. *Ameisensäure* 4 Stdn. unter Rückfluß erhitzt und nach Abkühlen auf verd. *Natronlauge* gegeben. Man nimmt in Äther auf, extrahiert zweimal mit verd. Salzsäure und fällt mit Natronlauge rohes **2e** (0.5 g). Aus Methanol Schmp. 70—71°, Misch-Schmp. mit authentischem **2e**²⁾ ohne Depression. Die mit Salzsäure behandelte Ätherphase wird gewaschen, getrocknet und eingedampft: 3.7 g **4** (IR-Spektrum, DC), Schmp. 78—79°.

trans-3-[1.2.3.10b-Tetrahydro-fluoranthenyl-(10b)]-acrylsäure (II b)

a) *Nach Perkin*: 2.4 g **4** werden mit 30 ccm frisch dest. *Acetanhydrid* und 3 g geschmolzenem *Natriumacetat* 24 Stdn. rückgekocht. Man verseift dann mit warmem *Wasser*, nimmt in Äther auf und extrahiert mit verd. Natriumcarbonat-Lösung. Beim Ansäuern fallen 100 mg rohe *trans*-Säure (IR-Spektrum) vom Schmp. 210—212°, aus Toluol 214—215° (Lit.³⁾: 217—218°.

Die entsäuerte Ätherphase wird gewaschen, getrocknet und eingedampft: 2.3 g **4** (IR-Spektrum, DC) vom Schmp. 67—69°.

b) *Nach Knoevenagel-Doebner*: 4.8 g **4** werden mit 4.5 g *Malonsäure*, 10 ccm *Pyridin* und 1 ccm *Piperidin* bis zur Beendigung der Kohlensäureentwicklung auf 110—120° erhitzt. Danach ist noch viel **4** unverändert (DC). Man gibt weitere 4.5 g *Malonsäure* hinzu, erhitzt

¹⁵⁾ R. Mozinger, Org. Syntheses **26**, 78 (1946).

bis zur Beendigung der CO₂-Entwicklung (4 Stdn.), gießt auf Wasser, nimmt in Äther auf und extrahiert mit 1 n Na₂CO₃-Lösung. Beim Ansäuern erhält man 100 mg *trans*-Säure **11b** (IR-, NMR-Spektrum) vom Schmp. 205–208°.

10b-[2.2-Dicyan-vinyl]-1.2.3.10b-tetrahydro-fluoranthen (**8**): 2.4 g **4** werden mit 1 g *Malodinitril*, 15 g *Eisessig* und 0.1 ccm *Piperidin* auf 100° erhitzt. Nach 8 Stdn. beginnt **8** auszufallen. Man läßt erkalten, setzt etwas Wasser hinzu und saugt 2.0 g (70%) **8** vom Schmp. 157–158° ab. Schmp. aus Petroläther 157.8–159°.

C₂₀H₁₄N₂ (282.3) Ber. C 85.09 H 5.00 N 9.92 Gef. C 85.36 H 5.14 N 10.30

IR (KBr): 2222, 1592, 969, 932, 834, 770, 752, 686, 656/cm.

UV (Heptan): 260 m μ ($\lg \epsilon$ 4.37); 297 (3.73); 324 (3.33).

NMR (CDCl₃): τ 2.15–3.05, m (7 arom. H, 1 olefin. H); 7.08–8.8, m (6 H).

10b-[2.2-Bis-äthoxycarbonyl-vinyl]-1.2.3.10b-tetrahydro-fluoranthen (**9**): 2.4 g **4** werden mit 20 ccm *Malonsäure-diäthylester*, 30 ccm absol. Benzol und 0.5 g geschmolzenem *Natriumacetat* 190 Stdn. am Wasserabscheider auf 90° erhitzt. Danach ist **4** zum größten Teil umgesetzt (DC). Man bringt i. Vak. zur Trockne und kristallisiert den Rückstand aus Äther: 2.3 g (61%) **9** vom Schmp. 91–94°, aus Petroläther 94.4–95.2°.

C₂₄H₂₄O₄ (376.4) Ber. C 76.57 H 6.43 O 17.00 Gef. C 76.68 H 6.38 O 17.16

IR (KBr): 1712, 1631, 1597, 1242, 1211, 1079, 1056, 1024, 758, 749/cm.

UV (Heptan): 253 m μ ($\lg \epsilon$ 4.21); 258 (4.21); 276 (4.14); 301 (3.72).

NMR (CDCl₃): τ 2.2–3.1, m (7 arom. H, 1 olefin. H); 5.88, q ($J = 7$ Hz) (2H); 6.37 und 6.42, zwei q ($J = 7$ Hz) (2H).

2-Äthoxycarbonyl-trans-3-[1.2.3.10b-tetrahydro-fluoranthenyl-(10b)]-acrylsäure (**10a**): 5.0 g (13 mMol) **9** in 50 ccm Dioxan werden mit einer Lösung von 5.6 g (100 mMol) *Kaliumhydroxid* in 16 ccm Wasser 24 Stdn. bei 20° gerührt. Man dampft i. Vak. ein, extrahiert einmal mit Äther und säuert die wäßrige Phase an: 3.9 g (85%) Rohprodukt, Schmp. 185 bis 188°, aus Petroläther 188.4–189.6°. Weiteres Umkristallisieren ändert den Schmp. nicht.

C₂₂H₂₀O₄ (348.4) Ber. C 75.84 H 5.79 O 18.37 Gef. C 75.46 H 6.13 O 18.39

IR (KBr): 3333, 2907, 1730, 1672, 1629, 1597, 1285, 1214, 1075, 1050, 936, 870, 856, 758, 748/cm.

UV (Äthanol): 276 m μ ($\lg \epsilon$ 4.08); 302 (3.70).

NMR (CDCl₃): τ 2.15–3.1, m (7 arom. H, 1 olefin. H); 6.2–6.65, Doppelquartett ($J = 7$ Hz) (2H); 7.0–9.1 m, und 8.95, t ($J = 7$ Hz) (9H).

10a verändert sich in siedendem, pyridinhaltigem Äthanol nicht.

trans-3-[1.2.3.10b-Tetrahydro-fluoranthenyl-(10b)]-acrylsäure-äthylester (**11c**): 1.0 g **10a** wird im Ölbad eine halbe Stunde auf 190° erhitzt und der Ester **11c** aus Äther/Petroläther umkristallisiert: 0.80 g (92%), Schmp. 88.6–90.2°.

C₂₁H₂₀O₂ (304.4) Ber. C 82.86 H 6.62 O 10.51 Gef. C 82.92 H 6.80 O 10.26

IR (KBr): 1706, 1634, 1592, 1171, 1155, 1025, 983, 973, 833, 792, 738, 714/cm.

UV (Heptan): 270 m μ ($\lg \epsilon$ 4.15); 302 (3.72).

NMR (CDCl₃): τ 2.13–3.13, m (7 arom. H, 1 olefin. H); 4.44, d ($J = 16$ Hz) (1H); 5.92 q ($J = 7$ Hz) (2H); 7.8–8.5, m, und 8.82, t ($J = 7$ Hz) (9H).

0.4 g **11c** werden in Dioxan/Wasser mit *Kalilauge* bei 60° verseift, man erhält 0.3 g *trans*-Säure (IR-Spektrum) vom Schmp. 214–215°.